

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242996

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
H05B 33/14
// C09K 11/06
C09K 11/06
C09K 11/06

(21)Application number : 10-043557

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 25.02.1998

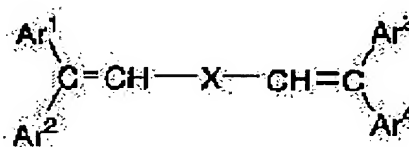
(72)Inventor : SATO YOSHIHARU
OGATA TOMOYUKI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of emitting light with high luminous efficiency and capable of being driven stably.

SOLUTION: This organic electroluminescent element includes at least a luminous layer sandwiched between a positive electrode and a negative electrode on a substrate, and, in this organic electroluminescent element, the luminous layer is sandwiched between a hole transfer layer and a hole blocking layer, and the hole blocking layer contains at least one compound selected from distyrylallylene derivatives expressed by a general formula (1). In the formula, X stands for a bivalent aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group which each may have a substitution group, and Ar1 to Ar4 are independent from each other and each stand for an aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group which each may have a substitution group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

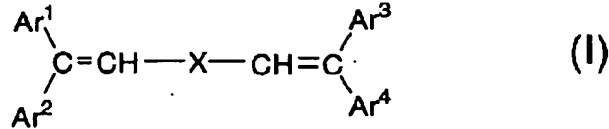
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

(式中、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、Ar¹ないしAr⁴は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層が正孔輸送層と正孔阻止層に挟持されており、正



(式中、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、Ar¹ないしAr⁴は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【請求項2】 正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きいことを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 正孔阻止層の膜厚が、0.5～50nmの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子に関する。詳しくは、正孔輸送層と特定の化合物を含有する正孔阻止層との間に挟持された発光層を有する有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光素子は、再結合発光の効率が高く、駆動時に安定であるので、フラットパネル・ディスプレイや面発光体としての特徴を生かした光源等への応用が期待される。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII～VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
 - 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
 - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設け

孔阻止層が下記一般式(I)で表わされるジスチリルアリーレン誘導体から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

た有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕(Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等も行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイの分野に応用する際の大きな課題の一つとして、発光効率の向上が挙げられる。携帯機器の表示素子への応用においては、特に、低消費電力がポイントとなる。また、小型文字表示素子への応用においては、主として、単純マトリクス駆動法が採用されるが、この方法では、高デューティ比で素子を極めて短時間に高輝度で光らせる必要があり、そのために電圧が高くなり、電力発光効率が低下するという問題が指摘されている(月刊LCD Intelligence, 1997年, 5月号, 84頁参照)。

【0006】これまでに報告されている有機電界発光素子では、基本的には正孔輸送層と電子輸送層の組み合わせにより発光を行っている。陽極から注入された正孔は正孔輸送層を移動し、陰極から注入されて電子輸送層を移動してくる電子と、両層の界面近傍で再結合をし、正孔輸送層及び/又は電子輸送層を励起させて発光させるのが原理である。この基本的素子構造において、特に、

正孔が電子輸送層を通過して、再結合せずに陰極に到達するのが、従来の素子の発光効率を制限している一つの要因となっていた。

【0007】従来、電子の輸送能力が高い電子輸送材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他) やそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、2-ト-ブチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン (Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年) 等が報告されているが、いずれの場合も正孔輸送層からの正孔を完全に阻止するには至っていない。

【0008】正孔阻止層に関しては、発光層と陰極との間に、発光層の第一酸化電位よりも0.1eV以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層として、トリス(5, 7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム (特開平2-195683号公報) が挙げられているが、発光効率の改善効果は実用には遠かった。同様の正孔阻止層材料として、シラシクロペンタジエンも提案されているが (特開平9-87616号公報)、駆動

安定性は十分ではない。1, 2, 4-トリアゾール誘導体についても同様の正孔阻止機能が開示されているが、結晶化等の熱的不安定性を有している (特開平7-41759号公報)。

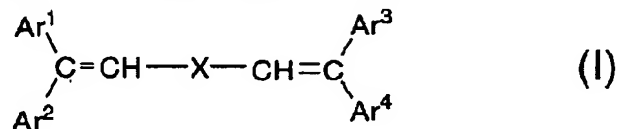
【0009】上述の理由から、正孔を完全に阻止できて再結合に寄与しない電流量を減らすことが、高発光効率且つ安定な素子を作製するための素子構造及び材料に対して、更なる改良検討が望まれていた。本発明は、高発光効率で発光させ、安定に駆動させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる実状に鑑み鋭意検討した結果、発光層を正孔輸送層と正孔阻止層との間に挟持させ、特定の化合物を正孔阻止層に用いることにより上記課題を解決し得ることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層が正孔輸送層と正孔阻止層に挟持されており、正孔阻止層が下記一般式(I)で表わされるジスチリルアリーレン誘導体から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子、

【0011】

【化2】



【0012】(式中、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、Ar¹ ないし Ar⁴ は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす) にある。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

【0014】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気からの水分や酸素により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このた

め、合成樹脂基板のどちらか片側若しくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0015】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成するこ

とも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は、陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0016】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、且つ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、T_gとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0017】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される二個以上の第三級アミンを含み二個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号明細書)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号明細書)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族第三級アミン単位を連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で第三級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフ

ェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0018】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(App 1, Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリオスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55~57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0019】上記の正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を一種又は二種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等の添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0020】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置された坩堝に入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、坩堝を加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、坩堝と向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0021】陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。こ

の目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、*p*-(9-アントリル)-*N*, *N*-ジ-*p*-トリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンビニレンやポリ-*p*-フェニレンビニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会, 27-a-SY-9, 1996年）が報告されている。

【0022】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

銅フタロシアニン

銅(II)4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

【0023】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0024】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられ

る。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す蛍光性化合物より形成される。発光層5に用いられる蛍光性化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い蛍光収率を示し、正孔及び/又は電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。更に電気化学的且つ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0025】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエン等の芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、混合配位子アルミニウムキレート錯体（特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、*p*-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）、シロール誘導体（日本化学会第70春季年会, 2D102及び2D103, 1996年）等が挙げられる。

【0026】また、前述の正孔輸送層材料のうち、蛍光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることが出来る。発光層5の膜厚は、通常、3~200nm、好ましくは5~100nmである。発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0027】素子の発光効率を向上させると共に発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
- 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
- 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、

4) 薄膜性の悪い蛍光色素も使用可能、等が挙げられる。

【0028】上述のドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン及びそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルプレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM等のベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、アザベンゾチオキサテン等が挙げられる。

【0029】上記のドーピング用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)；同9巻、85頁(1981年)、に列挙されている蛍光色素が発光層用のドーピング材料として使用することができる。ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーピングされる量は、 10^{-3} ～10重量%が好ましい。

【0030】上述の蛍光色素を発光層のホスト材料にドーピングする方法を以下に説明する。塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーピング用蛍光色素、更に必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔/電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0031】真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置された坩堝に入れ、ドーピング用蛍光色素を別の坩堝に入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torr程度にまで排気した後、各々の坩堝を同時に加熱して蒸発させ、坩堝と向き合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一の坩堝を用いて蒸発させてもよい。

【0032】発光層5の上には正孔阻止層6が設けられる。正孔阻止層6は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。また、発光層5で再結合により生成するエキシトンを発光層内に閉じこめるために、発光層材料よりは広いバンドギャップを有すること

が必要である。この場合のバンドギャップは、電気化学的に決定される酸化電位-還元電位の差、又は、光吸収端から求められる。正孔阻止層は電荷キャリアとエキシトンの両方を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0033】このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、前記一般式(I)で表わされるジスチリルアリーレン誘導体等が挙げられる。前記一般式(I)において、好ましくは、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピナフチル、フルオレン環、フェナントレン環、ピレン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ビビリジル環、ビフェニル、トリフェニルアミン、ポリチオフェンを示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

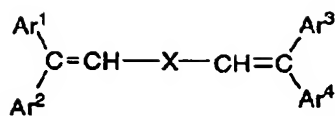
【0034】 Ar^1 ないし Ar^4 は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、カルバゾリル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基、エチニル基、シアノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0035】一般式(I)で表わされる化合物は、例えば、特開平4-332787号公報に開示されている方法に従って合成される。前記一般式(I)で表わされるジスチリルアリーレン誘導体の好ましい具体例を表-1ないし表-3に示すが、これらに限定されるものではない。

【0036】

【表1】

表-1

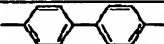

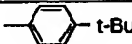
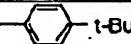
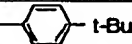
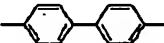
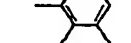
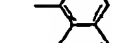
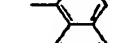
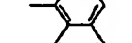
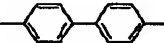
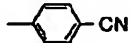
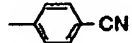
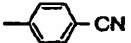
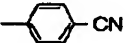

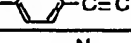
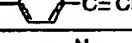
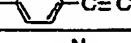
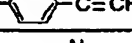

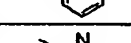
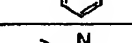
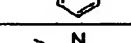
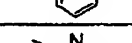

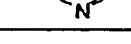
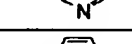
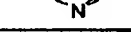
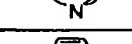


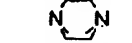


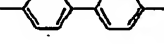
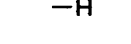

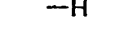
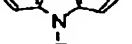
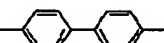
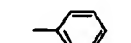




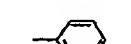
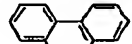

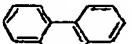
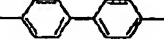

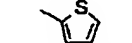
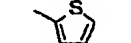
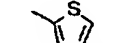
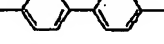
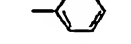
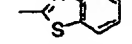
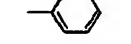
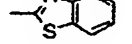

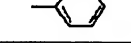
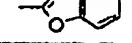
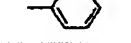
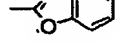

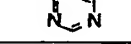
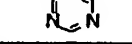
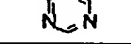


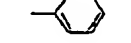

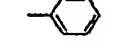
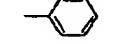


番号	X	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴
(I-1)					
(I-2)					
(I-3)					
(I-4)					
(I-5)		-H		-H	
(I-6)					
(I-7)					
(I-8)		-H		-H	
(I-9)					
(I-10)					
(I-11)					
(I-12)					
(I-13)					
(I-14)					
(I-15)					

【0037】

【表2】

表-2

番号	X	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴
(I-16)					
(I-17)					
(I-18)					
(I-19)					
(I-20)					
(I-21)					
(I-22)					
(I-23)					
(I-24)					
(I-25)					
(I-26)					
(I-27)					
(I-28)					
(I-29)					
(I-30)					

【0038】

【表3】

表-3

番号	X	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴
(I-31)					
(I-32)					
(I-33)					
(I-34)					
(I-35)					
(I-36)					
(I-37)					
(I-38)					
(I-39)					
(I-40)					
(I-41)					
(I-42)					

【0039】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～50nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0040】素子の発光効率を更に向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物よ

り形成される。電子輸送層は、発光層での再結合により生成するエキシトンが拡散して陰極8で消光されるのを防ぐ効果を有する。

【0041】電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、オ

キサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ジスチリルビフェニル誘導体（特開平3-231970号公報）、シロール誘導体（特開平9-87616号公報）、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体（Appl. Phys. Lett., 71巻, 3338頁, 1997年）、ベンズオキサゾール金属錯体（特開平6-336586号公報）、ベンゾチアゾール金属錯体（特開平9-279134号公報）、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号明細書）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-*t*-ブチル-9,10-*N*,*N'*-ージシアノアントラキノンジイミン（Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年）、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層7の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0042】陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。更に、陰極と発光層又は電子輸送層の界面にLiF、Li₂O等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類ハロゲン化合物等の極薄膜（0.1~5nm）を挿入することは、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年；特開平9-86662号明細書）。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、銅、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0043】尚、図1とは逆の構造、即ち、基板上に陰極8、電子阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い二枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2から図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0044】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれかにおいても適用することができる。本発明においては、以上の様に、有機電界発光素子における前述の正孔阻止層に前記一般式（I）で表わされる化合物を用いることにより、高い発光効率で安定した発光特性をもたらす。

【0045】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

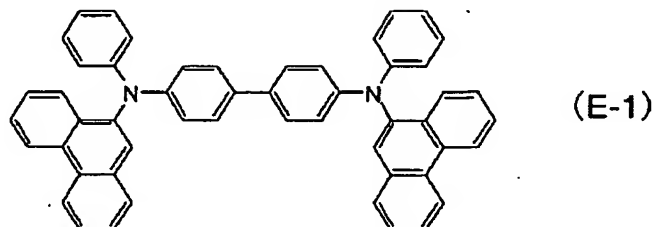
参考例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0046】例示化合物（I-9）をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、140~150℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 4.0×10^{-6} Torr（約 5.3×10^{-4} Pa）で、蒸着速度0.3nm/秒で膜厚80nmの様に透明な膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器（株）製の紫外線電子分析装置（AC-1）を用いて測定したところ、5.56eVの値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ（波長350nm）で励起して測定した蛍光波長の極大は470nmで、青色の蛍光であった。発光層の材料として、例示化合物（I-9）に代えて、以下の構造式に示す4,4'-ビス〔N-（9-フェナントリル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル

【0047】

【化3】



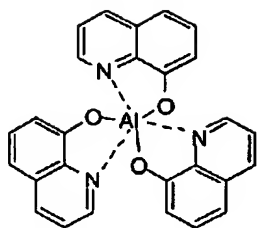
【0048】（E-1）を蒸着源として薄膜を形成して、そのイオン化ポテンシャルを測定したところ5.00eVであった。また、一般に発光層材料としてよく用

いられる以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al(C₉H₆NO)₃（E-2）のイオン化ポテンシャルを測定した結果は、5.41e

V

【0049】

【化4】



(E-2)

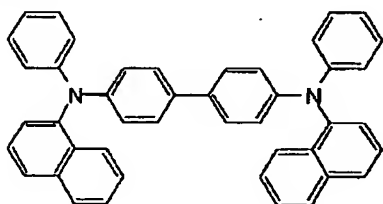
【0050】であった。

実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。正孔輸送層材料として、下記に構造式を示す4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（H-1）をセラミック坩堝に入れ、

【0051】

【化5】



(H-1)

【0052】坩堝の周囲のタングステン線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、260～280℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr（約 1.7×10^{-4} Pa）で、蒸着速度0.3nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

【0053】次に、発光層5の材料として、4,4'-ビス〔N-（9-フェナントリル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（E-1）を上記正孔輸送層4の上に同様に蒸着を行なった。この時の坩堝の温度は350～360℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.2×10^{-6} Torr（約 1.6×10^{-4} Pa）で、蒸着速

度0.3nm/秒で、膜厚は30nmであった。

【0054】続いて、正孔阻止層6の材料として、例示化合物（I-9）を上記発光層5の上に同様に蒸着を行なった。この時の坩堝の温度は180～190℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.2×10^{-6} Torr（約 1.6×10^{-4} Pa）で、蒸着速度0.2nm/秒で、膜厚は10nmであった。更に、電子輸送層7の材料としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（E-2）を上記正孔阻止層6の上に同様に蒸着を行った。この時の坩堝の温度は295～315℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.1×10^{-6} Torr（約 1.5×10^{-4} Pa）で、蒸着速度0.3nm/秒で、膜厚は35nmであった。

【0055】上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）以下になるまで排気した。陰極8として、先ず、フッ化マグネシウム（ MgF_2 ）をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.01nm/秒、真空度 4.2×10^{-6} Torr（約 5.6×10^{-4} Pa）で、0.5nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.7nm/秒、真空度 1.0×10^{-5} Torr（約 1.3×10^{-3} Pa）で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。更に、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートを用いて加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 1.0×10^{-6} Torr（約 1.3×10^{-3} Pa）で膜厚40nmの銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の三層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0056】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-4に示す。表-4において、発光輝度は250mA/cm²の電流密度での値、発光効率 100cd/m^2 での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は 100cd/m^2 での値を各々示す。ELスペクトルのピーク極大波長とCIE色度座標値（JIS Z8701）を合わせて示す。発光色は青色であった。この素子は長期間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。

【0057】

【表4】

表-4

	発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ²	発光効率 [lm/W] @100 cd/m ²	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m ²	発光極大波長 [nm]	CIE 色度座標	
						x	y
実施例1	3780	0.55	1.8	10	451	0.173	0.172
比較例1	5580	1.10	2.4	7	530	0.329	0.556

【0058】比較例1

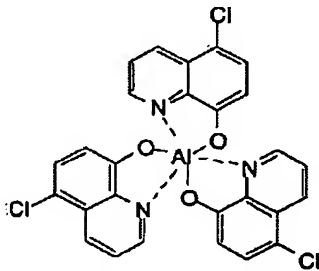
正孔阻止層を設けず、電子輸送層の膜厚を45nmとした他は実施例1と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表-4に示す。目的とする青色発光は得られず、電子輸送層として用いたアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からの緑色発光が観測された。

【0059】比較例2

正孔阻止層として、以下の構造式に示すトリス（5-クロル-8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。

【0060】

【化6】



【0061】この化合物のイオン化ポテンシャルは5.60eVであった。この素子の発光効率は実施例1の約50%に低下し、電圧も2V高くなっていた。正孔阻止層の効果は、イオン化ポテンシャルの値では決まらないことが明らかとなった。

【0062】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、発光層を正孔輸送層と特定のジスチリルアリーレン誘導体からなる正孔阻止層の間に挟持することにより、再結合発光の効率が高く、駆動時に安定な発光素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

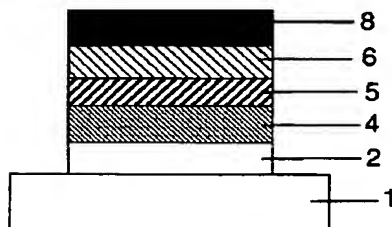
【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

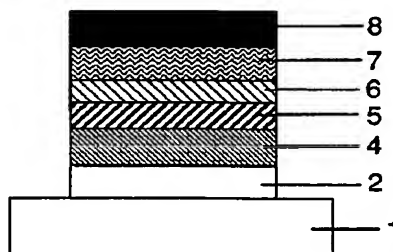
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

【図1】



【図2】



【図3】

